





FLUORINATED IONOMER**Publication number:** JP2002053619**Publication date:** 2002-02-19**Inventor:** ARCELLA VINCENZO; GHIELMI ALESSANDRO;
APOSTOLO MARCO; ABUSLEME JULIO**Applicant:** AUSIMONT SPA**Classification:****- international:** *B01D71/32; B01D71/82; C08F214/26; C08J5/22;
H01M8/10; B01D71/00; C08F214/00; C08J5/20;
H01M8/10; (IPC1-7): C08F214/18; C08F216/14;
C08F228/02; C08J7/12; C08K3/22; C08K5/09;
C08K5/109; C08K5/524; C08L27/12; H01M8/02***- european:** B01D71/32; B01D71/82; C08F214/26D;
C08J5/22B2B2B; H01M8/10E2**Application number:** JP20010189809 20010622**Priority number(s):** IT2000MI01416 20000623**Also published as:** EP1167400 (A1)
 US6576100 (B2)
 US2002014405 (A)
 CA2351779 (A1)**Report a data error he****Abstract of JP2002053619**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluorosulfonated ionomer suitable for production of a film usable in an electrolytic field. **SOLUTION:** This cross-linked fluorosulfonated ionomer comprises (A) a monomer unit derived from one or more fluorinated monomers having at least one ethylenic unsaturation and (B) a fluorinated monomer unit containing a sulfonyl group -SO₂F in an amount causing 380-1,300 g/eq equivalent, and has 380-1,300 g/eq equivalent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53619

(P2002-53619A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 214/18		C 0 8 F 214/18	4 F 0 7 3
216/14		216/14	4 J 0 0 2
228/02		228/02	4 J 1 0 0
C 0 8 J 7/12	C E W	C 0 8 J 7/12	C E W A 5 H 0 2 6
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-189809 (P2001-189809)	(71) 出願人	392001645 オーシモント エス. ビー. エー. AUSIMONT SOCIETA PE R A Z I O N I イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ リリオ ボッシ 3
(22) 出願日	平成13年6月22日 (2001.6.22)	(72) 発明者	ヴィンセンツォ アルセーラ イタリア、ミラノ、20014 ネルヴィアー ノ、ヴィア ジョヴァンニ エックスエッ クスアイアイアイ 21
(31) 優先権主張番号	M I 2 0 0 0 A 0 0 1 4 1 6	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日	平成12年6月23日 (2000.6.23)		
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化イオノマー

(57) 【要約】

【課題】 電解質分野で使用される膜の製造に適したスルホンフッ素化イオノマーの提供を目的とする。

【解決手段】 (A) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1以上のフッ素化モノマーから由来するモノマー単位；

(B) 当量380～1,300q/eqを生じるような量で、スルホン基 -SO₃Fを含むフッ素化モノマー単位からなる、当量380～1,300q/eqを有する架橋スルホンフッ素化イオノマー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1以上のフッ素化モノマーから由来するモノマー単位；及び(B) 当量380~1,300q/eqを生じるような量で、スルホン基 $-SO_3F$ を含むフッ素化モノマー単位からなる、当量380~1,300q/eqを有し、架橋に $-SO_3F$ 基を伴わない架橋スルホンフッ素化イオノマー。

【請求項2】 (A)型のフッ素化モノマーが、

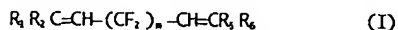
- フッ化ビニリデン(VDF)；
- C_4-C_6 ペルフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；
- C_4-C_6 のクロロ-及び/又はブロモ-及び/又はヨード-フルオロオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)及びブロモトリフルオロエチレン；
- $CF_2=CFOR$ (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) [R は、 C_1-C_6 の(ペル)フルオロアルキル]、例えばトリフルオロメチル、ブロモジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピル；及び
- $CF_2=CFOR$ のペルフルオロ-オキシアルキルビニルエーテル [X は1以上のエーテル基を有する C_1-C_6 ペルフルオロ-オキシアルキル]、好ましくはペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピルから選択される請求項1によるフッ素化イオノマー。

【請求項3】 (B)型のフッ素化モノマーが、

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_3F$ ；
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CF_2-O]_n-CF_2-CF_2-SO_3F$ [$X=Cl$ 、 F 又は CF_3 ； $n=1\sim10$]；
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_3F$ 及び
- $F_2C=CF-Ar-SO_3F$ [Ar はアリール環である]

の1以上から選択される請求項1~2によるフッ素化イオノマー。

【請求項4】 次式のビス-オレフィン



【式中、 $m=2\sim10$ 、好ましくは4~8、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、互いに同じか又は異なって、Hもしくはアルキル基 C_1-C_6 に由来するモノマー単位を、0.01~0.4mol%任意に含む請求項1~3によるフッ素化イオノマー。

【請求項5】 架橋前のイオノマーが、鎖及び/又は末端部位に、ラジカル攻撃部位、好ましくはヨウ素及び/又は臭素原子を含む請求項1~4によるフッ素化イオノマー。

【請求項6】 架橋前のイオノマーが、

- TFEに由来するモノマー単位；
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_3F$ に由来するモノマー単位；
- 式(I)のビス-オレフィンに由来するモノマー単位；
- 末端部位のヨウ素原子

からなる請求項5によるフッ素化イオノマー。

【請求項7】 架橋がラジカル経路によるもので、ポリマーに対して0.1~5重量%の範囲の量で過酸化物の存在下で100~200°Cの範囲の温度で生じる請求項1~6によ

るフッ素化イオノマー。

【請求項8】 架橋前に、以下の化合物：

- (a) ポリマーに対して0.5~10重量%、好ましくは1~7重量%の範囲の量の架橋助剤；好ましくは、トリアリル-シアヌレート；トリアリル-イソシアヌレート(TAIC)；トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン；トリアリルホスファイト；N,N-ジアリル-アクリルアミド；N,N,N',N'-テトラアリル-マロンアミド；トリビニル-イソシアヌレート；2,4,6-トリビニル-メチルトリシロキサン；N,N'-ビスアリルビスクロオクト-7-エン-ジスクシンイミド(BOSA)；式(I)のビスオレフィン、トリアジン；
- (b) 好ましくはBa、Na、K、Pb、Caのステアリン酸、安息香酸、炭酸、オキサレート又はホスファイトのような弱酸の塩と任意に組合わさった、例えばMg、Zn、Ca又はPbのような二価の金属の酸化物又は水酸化物から選択される、ポリマーに対して1~15重量%、好ましくは2~10重量%の範囲の量の金属化合物；
- (c) 他の従来の添加剤、例えば粘稠剤、顔料、抗酸化剤、安定剤；

- (d) 無機又はポリマーの補強充填剤、好ましくは任意にフィブリル性のPTFE(好ましくは、充填剤は10~100nm、好ましくは10~60nmの大きさである)が加えられる請求項1~7によるフッ素化イオノマー。

【請求項9】 架橋前に、イオノマーを、フッ素化イオノマーと同時に硬化しうるフルオロエラストマー、好ましくはペルフルオロエラストマーと混合する請求項1~8によるフッ素化イオノマー。

【請求項10】 フルオロエラストマーが、ヨウ素及び/又は臭素原子を含む請求項9によるフッ素化イオノマー。

【請求項11】 請求項1~10のフッ素化イオノマーから得られる膜。

【請求項12】 自立しているか、又は支持体に支持されている請求項11による膜。

【請求項13】 架橋膜が、活性化処理に付され、スルホン基 $-SO_3F$ をスルホン基 $-SO_3H$ に変換する請求項11~12による膜。

【請求項14】 燃料電池に適用するために請求項13による膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電解の応用、例えば燃料電池で室温から120~180°Cのオーダーの高温まで機能する膜の製造に適したスルホンフッ素化イオノマーに関する。詳細には、この発明は、 $-SO_3F$ 基に関与しないで架橋されたスルホンフッ素化イオノマーに関し、膜の物理的結合性(physical integrity)を実質的に損なわないで、室温及び高温(120~180°Cまで)の双方で高い水饱和度を維持することができる。より詳細には、架橋されたスルホンフッ素化イオノマー及び約750より低い、

低い当量を有する場合に、得られた膜は、膜の物理的結合性を実質的に損なわないで、室温及び高温(120~180℃まで)の双方で、高度な水吸収能を示す。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】当量が約750より高く、約1,300までのスルホンフッ素化イオノマーの場合に、この発明の架橋によって、非常に厚みが薄い、例えば10~80μmの範囲の膜を製造することができる。これは、120~180℃のオーダーの高温でも良好な水和作用を維持し、さらに物理的結合性を維持している。電気化学的な応用、例えば燃料電池、塩化アルカリ電池、リチウムバッテリー、電気透析、及びイオノマーが固体触媒として作用する反応器では、用語「イオノマー」と称される一群のポリマーの使用が従来技術で知られている。これらの適用は、イオノマーのイオン官能基と親和性を有する水性又は極性の液体とのイオノマーの接触を意味する。

【0003】一般に、スルホン基(当量の低いイオノマー)の量が多くなるほど、電気化学的な用途におけるイオン交換能及び触媒の用途における触媒活性の双方で、その適用におけるイオノマーの効率が良くなる。この観点から、イオノマーの当量は、重要なパラメータである。当量が低くなればなるほど、イオン基の割合は高くなる。したがって、適用での効果をより高くするので、当量が低いイオノマーが望ましい。電気化学的な用途、例えば燃料電池では、イオノマーの伝導性とイオノマーの水保持力に直接的な相互関係がある。ポリマーのイオン伝導性は、ポリマー中にイオン基が多数存在することで増すほか、所定範囲内で、ポリマーが維持し得る水の重(膨潤度)を増やすことによっても増す。しかし、イオノマーの水との過剰な親和性は、イオノマーの過剰な膨潤という欠点を有し、これによりゼラチン状の状態を生じて、その物理的結合性を失わせる。したがって、イオノマーは、固形で必要とされる全ての適用において完全に使用できるものではない。

【0004】また、最終的な膜の形態及び物理的結合性を請け負うのに適した支持物質とイオノマーが混合しているか、又はそれに付着している用途では、イオノマーは、支持体からの放出を妨げるのに十分な物理的コンシステンシーを示さなければならず、使用中に接触する水に完全に不溶性でなければならない。さらに、イオノマー/膜は、使用前に活性化しなければならず、このために、相当するイオン基 $-SO_3H$ の前駆体基 $-SO_3F$ の化学変換が必要である。膜の活性化は、膜を最初にアルカリ水溶液に、次いで酸性溶液に接触させて行われる。この変換相のあいだにイオノマーが高度な膨潤度を有する場合には、イオノマーは反応媒体に部分的又は完全に溶解することができる。この点で、イオノマーを回収して、変換反応の副産物から分離することは、極めて難しい。

【0005】従来技術では、水和が限られたイオノマー

及び十分な物理的結合性を得るために、1,000~1,200オーダーの高い当量を有する、つまりスルホン基の濃度が低いポリマーが使用されている。当量の高いイオノマーは、限られた量の水を吸収し、ポリマーの不溶性を請け負う。他方、イオン基がほとんどなければ、使用中にイオン伝導性が低い膜を生じるという欠点がある。この膜の一例は、燃料電池で使用されている市販製品NAFION(登録商標)で代表される。これらの膜は良好な物理的結合性を有するが、一般に100μmより厚い、太い厚みを有する。さらに、これらの膜を100℃より高温で使用する、親水性基 $-SO_3H$ の数が限られており、また厚みが太いために、膜中に含まれる水が少なくなる傾向があり、このために、膜は脱水しがちで、膜の伝導性が劇的に低下する。この結果、NAFION(登録商標)膜は、100℃より高温では有効に使用することができない。

【0006】USP 4,940,525は、ポリマーの水和生成物が2,000より低い場合にのみ、燃料電池用の支持していない厚膜を得るのに用いられる、当量が低く、725より低いスルホンイオノマーを記載している。この特許によれば、このように低い水和値は、当量が500より低いという条件で、725より低い当量でポリマーの物理的結合性を維持するのに実際に必要である(第6欄、8-16)。この特許では、約120~180℃までの高温でのこれらの膜の挙動、又は物理的結合性を維持する最少の使用可能な厚みのいずれについても、述べられていない。

【0007】したがって、当量が低く、750より低いスルホンフッ素化イオノマー用のイオノマー膜の物理的結合性を実質的に損なわないで、室温及び高温(120~180℃まで)の双方で使用可能な膜；当量が約750より高く、約1,300までのスルホンフッ素化イオノマーの場合には、極めて薄い厚み、例えば10~80μmの範囲の膜を生じることができるスルホンフッ素化イオノマーを利用可能にする必要があった。出願人は、驚くべきことに、かつ予期しなかったことに、上記の技術的問題を解決し得るスルホンフッ素化イオノマーを見出した。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の目的は、(A)少なくとも1つのエチレン不飽和を含む1以上のフッ素化モノマーから由来するモノマー単位；及び(B)当量380~1,300q/eqを生じるような量で、スルホン基 $-SO_3F$ を含むフッ素化モノマー単位からなる、当量380~1,300q/eqを有し、架橋に $-SO_3F$ 基を伴わない架橋スルホンフッ素化イオノマーである。

【0009】

【発明の実施の形態】(A)型のフッ素化モノマーは、

- フッ化ビニリデン(VDF)；
- C_6-C_6 ベルフルオロオレフィン、好ましくはテトラフルオロエチレン(TFE)；
- C_6-C_6 のクロロ-及び/又はブロモ-及び/又はヨード-フルオロオレフィン、例えばクロロトリフルオロエチレ

ン(CTFE)及びブロモトリフルオロエチレン；
 - $\text{CF}_2=\text{CFOR}_x$ (ベル)フルオロアルキルビニルエーテル
 (PAVE) [R_x は、 C_1-C_6 の(ベル)フルオロアルキル]、例
 えばトリフルオロメチル、ブロモジフルオロメチル、ベン
 タフルオロプロピル；及び
 - $\text{CF}_2=\text{CFOX}$ のベルフルオロ-オキシアルキルビニルエ
 ーテル [X は1以上のエーテル基を有する C_1-C_6 ベルフル
 オロ-オキシアルキル]、例えばベルフルオロ-2-ブロボ
 キシ-プロピルから選択される。

【0010】(B)型フッ素化モノマーは、

- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ ；
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ [$X=\text{Cl}$ 、 F 又は
 CF_3 ； $n=1\sim 10$]
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ 及び
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$ [Ar はアリール環である]

の1以上から選択される。この発明のスルホンフッ素化
 イオノマーは、任意に次式のビス-オレフィン
 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_m-\text{CH}=\text{CR}_3\text{R}_4$ (I)
 [式中、 $m=2\sim 10$ 、好ましくは4~8、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、
 互いに同じか又は異なって、Hもしくはアルキル基 C_1-C_6]
 に由来するモノマー単位を、0.01~5モル%含んでい
 てもよい。

【0011】不飽和の数が単位より多い式(I)のビス-オ
 レフィンのコモノマーとしての導入は、このコモノマー
 が重合工程でイオノマーを予め架橋させる機能を有する
 ため、有利である。ビス-オレフィンの導入は、最終的
 なネットワークを形成する最初の鎖の長さを伸ばす利点
 がある。好ましくは、この発明のスルホンフッ素化イオ
 ノマーは、過酸化経路で架橋し、このため、高分子の鎖
 及び/又は末端位置にラジカル攻撃部位、例えばヨウ素
 及び/又は臭素原子を含まなければならない。好ましく
 は、この発明の架橋フッ素化スルホンイオノマーは、
 - TFEに由来するモノマー単位；
 - $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ に由来するモノマー単位；
 - 式(I)のビス-オレフィンに由来するモノマー単位；
 - 末端部位のヨウ素原子
 からなる。

【0012】鎖にヨウ素及び/又は臭素原子を導入する
 ことに関しては、臭素化及び/又はヨウ素化された「硬
 化部位(cure-site)」のコモノマー、例えば2~10個の炭
 素原子を有するブromo及び/又はヨードオレフィン(例
 えばUSP4,035,565及びUSP4,694,045に記載)、又はヨード
 及び/又はブromoフルオロアルキルビニルエーテル(USP
 4,745,165、USP4,564,662及びEP-199,138に記載)を、最
 終製品中の「硬化部位」コモノマーの含量が、一般に他
 の基本のモノマー単位100molについて0.05~2molの範囲
 になるような量で反応混合物に加えることによって、実
 施できる。あるいは、又は「硬化部位」コモノマーと組
 合わせて、ヨウ素化及び/又は臭素化された連鎖移動剤
 の混合物、例えば式 R_x (I)、(Br)、の化合物 [R_x は炭素原子

が1~8個の(ベル)フルオロアルキル又は(ベル)フルオロ
 クロロアルキル、 X 及び Y が範囲0~2の整数で、 $1\leq X+Y$
 ≤ 2]を反応に添加することによって、末端基にヨウ素及
 び/又は臭素原子を導入することができる(例えばUSP 4,
 243,770及びUSP 4,943,622参照)。USP 5,173,553によれ
 ば、連鎖移動剤としてアルカリ又はアルカリ土類金属の
 ヨウ化物及び/又は臭化物を用いることもできる。

【0013】ラジカル型の架橋は、式(I)のビス-オレフ
 イン単位及び末端部位にヨウ素を含むイオノマーを用い
 ることが、好ましい。この発明のスルホンイオノマー
 は、加熱でラジカルを生じ得る適当な過酸化物を加える
 ことによって、使用される過酸化物の型に応じて、100
 ~200°Cの範囲の温度でラジカル経路により架橋され
 る。一般に、過酸化物の量は、ポリマーに対して0.1~5
 重量%の範囲である。これらには、ジアルキルベルオキ
 シド、例えばジ-ターブチル-ベルオキシド及び2,5-ジメ
 チル-2,5-ジ(ターブチルベルオキシ)ヘキサノ；ジクミ
 ルベルオキシド；ジベンゾイルベルオキシド；ジターブ
 チルベルベンゾエート；ジ-1,3-ジメチル-3-(ターブチ
 ルベルオキシ)ブチルカーボネートが挙げられる。他の
 ベルオキシ系は、例えば特許出願EP 136,596及びEP 41
 0,351に記載されている。

【0014】さらに、架橋前に、

(a) ポリマーに対して0.5~10重量%、好ましくは1~7
 重量%の量の架橋助剤(co-agent)；それらには、
 トリアリル-シアヌレート；トリアリル-イソシアヌレ
 ート(TAIC)；トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン；ト
 リアリルホスファイト；N,N-ジアリル-アクリルアミ
 ド；N,N,N',N'-テトラリル-マロンアミド；トリビニ
 ル-イソシアヌレート；2,4,6-トリビニル-メチルトリシ
 ロキサノ；N,N'-ビスアリルビスクロオクト-7-エン-ジス
 クシンイミド(BOSA)；式(I)のビスオレフィン、トリア
 ジン；

(b) 例えばBa、Na、K、Pb、Caのステアリン酸、安息香
 酸、炭酸、オキサレート又はホスファイトのような弱酸
 の塩と任意に組合わさった、例えばMg、Zn、Ca又はPbの
 ような二価の金属の酸化物又は水酸化物から選択され
 る、ポリマーに対して1~15重量%、好ましくは2~10重
 量%の量の金属化合物；

(c) 他の従来の添加剤、例えば粘稠剤、顔料、抗酸化
 剤、安定剤など；

(d) 無機又はポリマーの補強充填剤、好ましくは任意
 にフィブリル性(fibrillable)のPTFE(好ましくは、充填
 剤は10~100nm、好ましくは10~60nmの大きさである)を
 加えることができる。

【0015】この発明の別の目的は、スルホンイオノマ
 ーを、この発明のスルホンイオノマーと同時に硬化し得
 る(co-curable)フルオロエラストマー、好ましくはベル
 フルオロエラストマーと混合することである。同時硬化
 のため、フルオロエラストマーはヨウ素及び/又は臭素

原子を含むことが好ましい。ポリマーに対して0〜50重量%の量でEP 661, 304に記載される型について80:20〜60:40の範囲のモル比を有するTFE/ペルフルオロメチルビニルエーテルコポリマーが、例えば挙げられる。イオノマーとフルオロエラストマーの混合物は、例えば固体ポリマー又は重合ラテックスの自然なブレンドであってもよい。この場合、過酸化物の割合は、イオノマー及びフルオロエラストマーの混合物に言及すべきである。任意の剤については、割合は混合物にも言及すべきである。

【0016】架橋ブレンドは、機械のミキサーを用いて製造される。この発明のスルホンフッ素化イオノマーは、自立した膜及び適当な支持体に支持された膜の双方の製造に使用することができる。自立膜は、架橋が生じる温度より低温又はそれに等しい温度で、成形、押出し、又は圧延の工程にブレンドを付して、所望の厚みのフィルムにすることができる。フィルムが、架橋温度より低い温度で得られる際は、架橋を終えるのに熱処理が必要である。膜が支持されている場合には、支持体として、所望の大きさと厚みを有するフッ素化、好ましくは過フッ素化の孔性材を用いることができる。この場合、ラテックス又は溶液型のスルホンイオノマーは、支持体に付着した後に、上記のように架橋する。

【0017】この発明の架橋した膜は、活性化処理に付され、スルホン基-SO₃Fをスルホン基-SO₃Hに変換する。例えば、活性化は2つの工程で実施することができる：

- SO₃F型を-SO₃K型へ変換するための塩化；
- SO₃K型を-SO₃H型に変換するための酸化。

例えば、塩化は、2時間より長時間、60〜80℃の範囲の温度でKOHを10重量%含む水溶液中に、架橋反応の後に得られる膜を浸漬して行われる。塩化が終了した際には、膜を室温で蒸留水浴に浸し、残留KOHを洗浄する。酸化は、例えば少なくとも2時間室温でHCl 20重量%を含む水溶液に塩化した膜を入れて行われる。-SO₃H型で得られた膜は、燃料電池の適用に使用するのに適している。

【0018】当量が低い(750g/eqより低い)イオノマーを用いて得られる膜は、高い水和割合を示す。しかし、この高い水和割合は、膜の実質的な物理的結合性を損なわない。実際、この発明の架橋した膜を100℃で水中に浸すことによって、膜は結合性を維持する。逆に、非架橋膜は、同じ処理に付すと、崩壊するか溶解し、この結果、あらゆる物理的結合性を失う(実施例参照)。燃料電池用膜の製造に加えて、この発明のスルホンイオノマーは、電気化学的な応用、例えばクロロ-アルカリ電池、塩化ナトリウム電池、リチウムバッテリー及び電気透析、イオノマー膜が超酸触媒として作用する反応器で使用する膜の製造に成功裏に用いることができる。

【0019】この発明の架橋系では、架橋は、種々のポ

リマー鎖のスルホン基-SO₃Fを含まない。このようにして、スルホン基-SO₃Hへの転化に利用可能なスルホン基-SO₃Fの還元はない。この結果、この発明の架橋で、当量の増加、及びそれによるイオン伝導性の低下を伴う、スルホン基の還元という欠点はない。架橋工程の後、存在する際に、ヨウ素は、熱後処理で任意に除くことができる。この後処理は、C-I結合の切断が生じ、この結果ヨウ素が除かれる温度、好ましくは200〜250℃の範囲の温度で行われる。

10 【0020】モノマーの重合は、鉄、銅もしくは銀の塩、又は他の容易に酸化しうる金属と任意に組合わされた、ラジカル開始剤(例えば、アルカリ又はアンモニウム)の過硫酸、過リン酸、過ホウ酸もしくは過炭酸)の存在下で、従来技術の周知の方法にしたがって水性エマルジョン中で行うことができる。反応媒体中、種々の型の界面活性剤も通常存在し、それには、式： R_f-XM [式中、 R_f は、 C_6-C_{18} の(ペル)フルオロアルキル鎖又は(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖、 X は $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ であり、 M は、 H^+ 、 NH_4^+ 、アルカリ金属イオンから選択される]のフッ素化界面活性剤が特に好ましい。20 もっとも一般的に使用されるものとしては、ペルフルオロオクタノエートアンモニウム、1以上のカルボキシル基を末端に有する(ペル)フルオロポリオキシアルキレンなどが挙げられる。

【0021】重合が終わると、イオノマーを従来法、例えば電解質の添加による凝固又は冷却により単離する。あるいは、適当なラジカル開始剤が存在するバルク、又は懸濁液、有機溶媒中で周知の技術にしたがって、重合反応を行なうことができる。重合は、一般に、3MPaまでの圧力下、25〜120℃の範囲の温度で行われる。この発明のスルホンイオノマーの製造は、USP 4,789,717及びUSP 4,864,006にしたがってペルフルオロポリオキシアルキレンの分散液又はマイクロエマルジョンを用いて行うことが好ましい。

【0022】以下の実施例によりこの発明をより良く例示するが、これはこの発明自体の範囲の単なる例示であり、これを限定する目的ではない。

実施例

特徴づけ

40 水和割合

乾燥後、膜を計量し、次いで30分100℃で蒸留水中に水和させる。次に、それを水から出し、表面で乾燥させ、再度計量する。膜の水和割合H%は、次式にしたがって算出する：

$$H\% = 100 \times (\text{水和重量} - \text{乾燥重量}) / \text{乾燥重量}$$

抽出可能な物質の割合

50 膜は最初に計量し、次に22時間50℃でエタノール/水の40/60重量の溶液の中に入れる。その後、溶液をWhatman 541のろ紙でろ過する。ろ過した生成物を80℃で乾燥し、乾燥残渣を計量する。抽出可能な物質の割合E%は、次

式にしたがって決定する:

$E\% = 100 \times (\text{乾燥残渣重量} / \text{最初の膜重量})$

【0023】結合水の放出温度

基-SO₃Hに対する結合水の放出温度 T_f は、熱重量分析(TGA)により評価する。30分100°Cで蒸留した水中の水和膜約10mg量は、熱重量分析計Perkin Elmer モデルTGA7で分析する。室温でN₂気流中に維持した後、試料を80°Cまで10°C/分の温度勾配で加熱し、その温度で5分維持する。次いで、室温まで試料を同じ速度で冷却し、その温度で10分維持する。次に、10°C/分の速度で試料を加熱して、熱重量分析を開始する。TGA曲線により、TGA曲線の誘導体の最初の最小値に一致する放出温度値 T_f に戻ることができる。温度 T_f が高くなればなるほど、水を維持する膜の能力は大きくなり、その結果、高温をもたらす。

【0024】実施例1: 2Lのオートクレーブに、以下の反応物を導入した:

- 脱イオン水700ml;
- 式: $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{F}$ のモノマー45ml;
- 平均分子量527の式 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$ [$n/m=10$]の塩化カリウム酸の末端基を有するベルフルオロポリオキシアルキレン11.6g; 平均分子量450の式 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2$ [$n/m=20$]のベルフルオロポリエーテルオイルGalden(登録商標)D02 5.8g; 水11.6gを混合してあらかじめ得られるベルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン29g;
- ベルフルオロポリエーテル溶媒Galden(登録商標)D02中の式 $\text{I}-(\text{CF}_2)_n-\text{I}$ のヨウ素化移動剤33容量%の溶液5.7ml;
- 溶媒Galden(登録商標)D02中の式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビスオレフィン1.5容量%の溶液1.5ml。

【0025】700rpmでの攪拌下にあるオートクレーブを50°Cまで加熱した。次いで、過硫酸カリウム(KPS)20g/l濃度の水性溶液400mlを、オートクレーブに供給する。TFEを導入することによって、圧を3絶対バールまで上げる。反応を3分後に開始する。TFEを供給することによって、圧を3絶対バールで維持する。重合中、式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{F}$ のスルホンモノマー7.5ml及び溶媒Galden(登録商標)D02中の式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビスオレフィン1.5容量%の溶液1.5mlを、TFEを6.5g供給することに加える。反応器に供給したTFEの全量は、88gに等しい。開始してから280分後に、攪拌を減速し、反応器を冷却して、TFEを排出することによって、反応を止める。生じたラテックスは、25重量%の固体含量を有する。ラテックスを凍結して凝固し、ポリマーを母液から分離し、室圧で8時間100°Cで乾燥する。NMRで測定したコポリマー組成は、500q/eqの当量に応じて、TFE 69モル%及びスルホンモノマー31モル%であった。X線蛍光(XRF)で測定されるイオノマー中のヨウ素重量含量は、0.25%である。

【0026】後の架橋工程のため、シリカに担持させた

0.5gの2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターブチルペルオキシ)ヘキサラン(Luperox(登録商標)101XL)及び0.5gのTAIC Drymix(登録商標)と得られたイオノマー50gとをオープンミキサーで混合する。2重量%のシリカ混合物/金属酸化物(Celite(登録商標))を、さらに加える。約10gのブレンドを、200バールの圧をかけて、20分間150°Cで成形プレスする。4.90gの重さの、得られたフィルムの一部を、KOH 10重量%の水溶液中に60°Cで5時間半の塩化処理に付す。次いで、それを脱イオン水で洗浄し、室温で16時間、20重量%のHClの水溶液中で酸化処理し、脱イオン水で再洗浄する。先の塩化及び酸化処理は、FTIR分析で検出可能な範囲内で、スルホン基-SO₃Hへの-SO₃F基の完全な変換を意味する。

【0027】こうして得られたイオノマー膜は、110°Cで2時間乾燥させる。最後に、膜は、最初のフィルムに対して失われた2重量%に相当する4.81gの重さである。膜は、水中に100°Cで浸した後も、物理的結合性を有する。抽出可能な物質の割合E%は、22%である。この測定は2回繰り返して、同じ値を確認した。-SO₃H基に対する結合水の放出温度 T_f は、164°Cである。

【0028】実施例2: 実施例1のように得たイオノマー50gを、ベルフルオロエラストマーコポリマーTFE/ベルフルオロメチルビニルエーテル(MVE 32モル%、実施例1のビスオレフィン0.08モル%、ヨウ素0.32重量%)2.7gとオープンミキサーで混合する。ともにシリカに担持したLuperox(登録商標)及びTAICを、イオノマー+ベルフルオロエラストマー全量に対して1.2重量%及び2重量%に等しい量でブレンドに導入する。Celite(登録商標)350を、1.2重量%に等しい量で加える。ブレンド約10gを、200バールの圧をかけて20分150°Cで成形プレスする。3.6cm×幅4.2cmの長方形の得られたフィルム(重さ0.48g及び厚み150μm)を、KOH 10重量%の水溶液中に65°Cで2時間40分塩化させ、次いで脱イオン水で洗浄する。次に、フィルムを、HCl 20重量%の水溶液中で室温で23時間酸性化し、脱イオン水で最後に洗浄する。活性化処理は、スルホン基-SO₃Hへの-SO₃F基の完全な変換を意味する。得られた膜は、30分100°Cで水合し、次いで110°Cで2時間乾燥する。最後に、膜は、最初のフィルムに対して失った重量の10%に相当する0.43gの重さである。

【0029】実施例3: 実施例1のように得たイオノマー50gを、実施例2のベルフルオロエラストマー8.8gとオープンミキサーで混合する。ともにシリカに担持したLuperox(登録商標)及びTAICを、イオノマー+ベルフルオロエラストマー全量に対して1.2重量%及び2重量%に等しい量でブレンドに導入する。Celite(登録商標)350を、1.2重量%に等しい量で加える。ブレンド約10gを、200バールの圧をかけて20分150°Cで成形プレスする。3.8cm×幅4.4cmの長方形の得られたフィルム(重さ0.49g及び厚み140μm)を、KOH 10重量%の水溶液中に65

℃で2時間塩化させ、次いで脱イオン水で洗浄する。次に、フィルムを、HCl 20重量%の水溶液中で室温で2時間半酸化し、脱イオン水で最後に洗浄する。先の活性化処理は、スルホン基-SO₃Hへの-SO₃F基の完全な変換を意味する。

【0030】得られた膜は、30分100℃で水和し、次いで110℃で2時間乾燥する。最後に、膜は、最初のフィルムに対して失った重量の6%に相当する0.46gの重さである。膜は、100℃で水に浸漬した後も物理的結合性を有する。抽出可能な物質の割合E%は、15%である。-SO₃H基に対する結合水の放出温度T_fは、169℃である。

【0031】実施例4：実施例1でのように得たイオノマー50gを、実施例2のペルフルオロエラストマー16.7gとオープンミキサーで混合する。ともにシリカに担持したLuperox(登録商標)及びTAICを、イオノマー+ペルフルオロエラストマー全量に対して1.2重量%及び2重量%に等しい量でブレンドに導入する。Celite(登録商標)350を、1.2重量%に等しい量で加える。ブレンド約10gを、200バールの圧をかけて20分150℃で成形プレスする。3.8cm×幅4.0cmの長方形の得られたフィルム(重さ0.55g及び厚み170μm)を、KOH 10重量%の水溶液中に65℃で2時間塩化させ、次いで脱イオン水で洗浄する。次に、フィルムを、HCl 20重量%の水溶液中で室温で1時間40分酸化し、脱イオン水で最後に洗浄する。

【0032】先の活性化処理は、スルホン酸基への-SO₃F基の完全な変換を意味する。得られた膜は、30分100℃で水和し、次いで110℃で2時間乾燥する。最後に、膜は、最初のフィルムに対して失った重量の5%に相当する0.52gの重さである。膜は、水に100℃で浸漬した後も物理的結合性を有する。抽出可能な物質の割合E%は、4%である。-SO₃H基に対する結合水の放出温度T_fは、140℃である。

【0033】実施例5：同じイオノマー及び実施例4の同じ成分を含むブレンド約10gを、200バールの圧をかけて20分150℃で成形プレスする。6.1cm×幅9.3cmの長方形の得られたフィルム(重さ2.18g及び厚み180μm)を、KOH 10重量%の水溶液中に65℃で5時間塩化させ、脱イオン水で洗浄する。次に、フィルムを、HCl 20重量%の水溶液中で室温で1時間酸化し、最後に脱イオン水で洗浄する。得られた膜は、30分80℃で水和する。水和の

* 後、膜の厚みは約320μmである。それを試験の燃料電池に入れ、3.5バールで陽極に水素を供給し、4バールで陰極に空気を供給する。70℃の温度で、電圧0.7Vに相当する電流は、500mA/cm²である。電圧-電流曲線の直線部分の勾配(抵抗)は、R = 0.425オームcm²である。水和した膜の厚みは知られているが、この抵抗値により、7.5×10⁻³S/cmの膜での伝導性値を測定することができる。

【0034】実施例6：同じイオノマー及び実施例4の同じ成分を含むブレンド約10gを、200バールの圧をかけて20分150℃で成形プレスする。得られたフィルムを230℃で2時間ストーブで処理する。この処理の後、ヨウ素をXRF分析ではもはや検出できない。こうして処理した長方形のフィルム5.1cm×5.9cm幅(重さ1.00g及び厚み150μm)を、KOH 10重量%の水溶液中に65℃で3.5時間塩化させ、脱イオン水で洗浄する。次に、フィルムを、HCl 20重量%の水溶液中で室温で10時間酸化し、最後に脱イオン水で洗浄する。得られた膜は、30分80℃で水和する。水和の後、膜の厚みは約270μmである。それを試験の燃料電池に入れ、3.5バールで陽極に水素を供給し、4バールで陰極に空気を供給する。70℃の温度で、電圧0.7Vに相当する電流は、580mA/cm²である。電圧-電流曲線の直線部分の勾配(抵抗)は、R = 0.313オームcm²である。水和した膜の厚みは知られているが、この抵抗値により、8.6×10⁻³S/cmの膜での伝導性値を測定することができる。

【0035】実施例7(比較)：実施例1のイオノマー約10gを、200バールの圧をかけて5分80℃で成形プレスする。得られた長方形のフィルム(重さ2.2g及び厚み220μm)を、KOH 10重量%の水溶液中に65℃で4時間塩化させ、脱イオン水で洗浄し、次に、HCl 20重量%の水溶液中で室温で8時間酸化し、最後に脱イオン水で洗浄する。得られた膜を水中に浸し、50℃に上げ、完全に溶解させる。実施例の結果は、-SO₃H型のこの発明の架橋膜は、実施例に示した試験によれば100℃で水に浸した後でさえ、物理的結合性を示すことを示している。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、電解質分野で使用される膜の製造に適したスルホンフッ素化イオノマーが提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

マークコード(参考)

C 08 K 5/09

C 08 K 5/09

5/109

5/109

5/524

5/524

C 08 L 27/12

C 08 L 27/12

H 01 M 8/02

H 01 M 8/02

P

(72)発明者 アレッサンドロ ジェルミ
イタリア、20149 ミラノ、ヴィア マル
カントニオ コロンナ 43

(72)発明者 マルコ アポストロ
イタリア、ノヴァラ、28043 ベリンツァ
ゴ、ヴィア カローラ 28

(72)発明者 ジュリオ アブスレーメ
イタリア、ヴァレッセ、21047 サロンノ、
ヴィア ベルガモ 5

F ターム(参考) 4F073 AA01 AA27 BA15 BB01 EA41
4J002 BD121 DE079 DE089 DE109
DE159 EF058 EF068 EF098
EK036 EK046 EK056 EK086
EP017 EU027 EU187 EU197
EW067 EW068 EX017 FD146
FD157 GQ00
4J100 AC24P AC26P AC30P AC37P
AE56P AE56Q AP01Q AS13R
BA57Q BB12Q BB12R BB18P
BC43Q CA05 CA27 FA04
HA53 HC36 JA43
SH026 AA06 BB08 BB10 CX05 EE19
HH00 HH05 HH08